

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

30 MAR 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

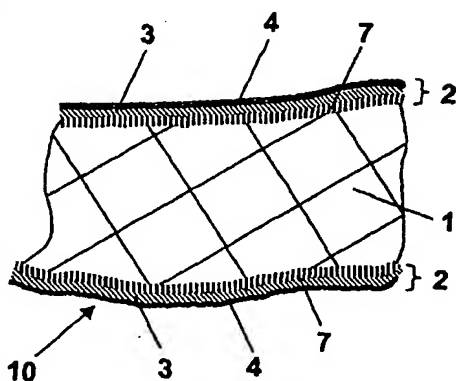
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029323 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 14/08, 30/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2003/000653
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. September 2003 (30.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
1630/02 30. September 2002 (30.09.2002) CH
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INCOAT GMBH [CH/CH]; Alte Landstrasse 105, CH-8803 Rüschlikon (CH).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOSER, Eva, Maria [CH/CH]; Quellenweg 9, CH-8224 Löhningen (CH).
- (74) Anwälte: BREITER, Heinz usw.; Breiter + Wiedmer AG, Seuzachstrasse 2, Postfach 366, CH-8413 Neftenbach (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AT, AU (petty patent), AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, EG, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF



or crystalline TiO₂, at least partly in an upper layer (4).

(57) Abstract: A composite material (10) comprises a substrate (1) and a chemically-, mechanically-, physically-, catalytically- and/or optically-functional titanium oxide layer (2), applied on at least one side thereof. A titanium oxide layer (2) is deposited on the substrate (1), as a base layer (3), made from TiO_x with an oxygen content of $0.7 \leq x < 2$, or made from TiO_x(OH)_y with an oxygen content of $0.5 \leq x < 2$ and a hydroxide content of $0 \leq y < 0.7$ and an upper layer (4) of amorphous and/or crystalline TiO₂ applied to said base layer (3). In a first method variation, firstly a base layer (3) of TiO_x with an oxygen content of $0.7 \leq x < 2$ is reactively or non-reactively deposited, then, through an increase in the oxygen content, the process pressure, the capacity and/or the substrate temperature, an upper layer (4) of amorphous and/or crystalline TiO₂ is deposited. In a second method variation, firstly a base layer (3) of TiO_x with an oxygen content of $0.7 \leq x < 2$ is reactively or non-reactively deposited and then post-oxidised on the surface by means of an electrochemical, thermal and/or plasma process, until the base layer (3) is converted into amorphous

(57) Zusammenfassung: Ein Verbundwerkstoff (10) besteht aus einem Substrat (1) und einer wenigstens einseitig aufgetragenen chemisch, mechanisch, physikalisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht (2). Auf dem Substrat (1) ist eine Titanoxidschicht (2) aus einer Grundsicht (3) aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ oder aus TiO_x(OH)_y mit einem Sauerstoffgehalt von $0.5 \leq x < 2$ und einem Hydroxidgehalt von $0 \leq y < 0.7$ und auf dieser Grundsicht (3) eine Oberschicht (4) aus amorphem und/oder kristallinem TiO₂ aufgebracht. Nach einer ersten Verfahrensvariante wird vorerst reaktiv oder nicht reaktiv eine Grundsicht (3) auf TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$, dann durch Erhöhen des Sauerstoffgehalts, des Prozessdrucks, der Leistung und/oder der Substrattemperatur, eine Oberschicht (4) aus amorphem und/oder kristallinem TiO₂ abgeschieden. Nach einer zweiten Verfahrensvariante wird vorerst reaktiv oder nicht reaktiv eine Grundsicht (3) aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ abgeschieden und anschliessend elektrochemisch, thermisch und/oder mit einem Plasmaprozess an der Oberfläche postoxidiert, bis die Grundsicht (3) wenigstens teilweise in eine Oberschicht (4) aus amorphem oder kristallinem TiO₂ umstrukturiert ist.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/029323 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Verbundwerkstoff

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf einen Verbundwerkstoff aus einem Substrat mit einer wenigstens einseitig aufgetragenen chemisch, physikalisch, mechanisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht. Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendungen des Verbundwerk-

10

Der weite Begriff Substrat umfasst einerseits leicht entflammbare und/oder wärmeempfindliche Werkstoffe aus Polymeren, polymerartigen oder natürlichen Materialien, aber andererseits auch Werkstoffe aus Metallen, Glas, Keramik und Kombinationen daraus (Komposit-Werkstoffe), bei welchen aus verfahrenstechnischen Gründen ein Beschichtungsprozess bei niedrigen Temperaturen vorgezogen wird. Die Substrate werden mit keramischen Titanoxidschichten, welche eine oder mehrere Schutzwirkung erfüllen und damit beispielsweise die Sicherheit im täglichen Umgang mit leicht entflammbaren und/oder leicht zu verunreinigenden Werkstoffen erhöhen.

20

Das Brennverhalten von Werkstoffen (insbesondere Textilien, Folien und Behälter aus Kunststoffen) und deren Einschätzung des Brandrisikos ist von großer Bedeutung, weil sie stets den Menschen umgeben. Textilien werden beispielsweise in einer Vielzahl von Anwendungen, hauptsächlich als Kleidung, Heimtextilien und technischen Textilien, eingesetzt. Der Verbrennungsprozess wird durch Erwärmung, Zersetzung und Zündung des brennbaren Werkstoffes eingeleitet. Je nach seiner Beschaffenheit wird der Werkstoff unter Wärmeeinwirkung zunächst schmelzen, fließen oder unverändert bleiben und sich bei weiterer Energiezufuhr schließlich zersetzen und dabei Wärme entwickeln.

25

Nach Zündung des brennbaren Werkstoffes findet die Flammausbreitung über seine zersetzte Oberfläche statt, wobei die Geschwindigkeit der Flammausbreitung mit der Wärmeabgabe des Materials einhergeht. Neben der Entzünd-

30

barkeit sind deshalb Flammausbreitung und der Grad der Wärmeabgabe brandbestimmende Parameter.

- Der geforderte Flammschutz kann traditionell auf verschiedene Arten erreicht werden. Einerseits können intrinsisch flammgeschützte Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC) oder Fluorpolymere verwendet werden. Brennbare Polymere wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polyamid (PA) können mit diversen flammhemmenden Füllstoffen (z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, organische Bromverbindungen) ausgerüstet werden. Meistens ist jedoch ein hoher Anteil dieser Füllstoffe in der Polymermatrix erforderlich, um einen ausreichenden Flammschutz zu erzielen. Dies äussert sich in einer hohen Dichte, mangelnden Flexibilität und niedrigen mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes.
- 15 Titandioxid (TiO_2) hat bekannte Eigenschaften als Photohalbleiter, einen hohen Brechungsindex, eine hohe Transparenz im sichtbaren und im Infrarot-nahen Wellenlängenbereich, eine hohe dielektrische Konstante, weist einen sehr guten Verschleisschutz auf, ist chemisch inert und hat schliesslich hervorragende thermische Eigenschaften. TiO_2 kristallisiert in drei Modifikationen: tetragonales
- 20 Rutil, Anatase und orthorombisches Brookit. Es sind spezielle experimentelle Bedingungen erforderlich, um Brookit herstellen zu können. Rutil ist für optische Anwendungen interessant, währenddem bei Anatase die photokatalytischen Eigenschaften infolge der optischen Bandlücke von 3.2 eV ausgeprägter sind.
- 25 Es sind zahlreiche Suboxide von Titan (TiO_x) mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ bekannt, TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 < x < 1.5$ hat bei Raumtemperatur einen elektrischen Widerstand von etwa $400 \mu\Omega \text{ cm}$, bei einem höheren Sauerstoffgehalt nimmt dieser rasch zu, TiO_2 ist ein Isolator.
- 30 Es ist bekannt, dass bei TiO_2 -Schichten die Kristallinität und deren Modifikationen von der Herstellungsmethode, den Prozessparametern und der Beschichtungskonfiguration abhängen. Meistens werden kristalline TiO_2 -Schichten mit

- Sol-Gel Prozessen, Spray-Pyrolyse, Lackierung, Elektronenstrahlverdampfung oder metall-organisch chemischer Verdampfung (MOCVD) oberhalb 300 °C hergestellt. TiO₂-Schichten, welche mit reaktiver Verdampfung oder Plasma aktivierter chemischer Verdampfungsverfahren (PACVD) unterhalb 300 °C hergestellt werden, sind üblicherweise amorph und weniger dicht. Werden diese amophen Schichten zwischen 300-500 °C getempert, ist die Struktur Anatase der TiO₂ dominant, bei einer Wärmebehandlung oberhalb 600 °C bildet sich die TiO₂- Modifikation Rutil.
- 5
- 10 Andererseits können amorphe oder kristalline TiO_x- bzw. TiO₂-Schichten unterhalb 300 °C mit Methoden, welche durch eine höhere Teilchenenergie charakterisiert sind - wie z.B. reaktives oder nicht-reaktives Magnetron Sputtern (Kathodenzerstäubung), nicht gefilterte oder gefilterte Funken-Entladung, Ionenstrahl-assistierte Abscheidungen (IAD) und gepulste Laserabscheidungen - erzeugt werden. Mit RF-Sputtern kann entsprechend der Wahl der Beschichtungsparameter TiO₂ amorph oder kristallin auf ein ungeheiztes Material abgeschieden werden.
- 15

- In der SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY 102 (1998), 67 - 72 werden dünne Titandioxidschichten beschrieben, welche durch RF-Sputtern in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre abgeschieden worden sind. Die Mikrostrukturen der TiO₂-Abscheidungen variieren in einem breiten Bereich, von kompakt bis porös und säulenförmig. Das Verhältnis O/Ti wird mit zunehmendem Druck grösser, wenn die übrigen Reaktionsparameter unverändert bleiben. Die Publikation beschäftigt sich schwergewichtig mit wissenschaftlichen Untersuchungen.
- 20
- 25

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Verbundwerkstoff und ein Verfahren zu dessen Herstellung mit einer funktionalen Titanoxidschicht der eingangs genannten Art zu schaffen, welche verbesserte, insbesondere synergetische Funktionalitäten für einen breiten Bereich von Substraten bringt. Eine
- 30

Wechselwirkung von Sauerstoff und anderen reaktiven Gasen mit dem Substrat sollen verhindert und dieses thermisch isoliert werden.

5 Bezüglich des Verbundwerkstoffs wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass auf dem Substrat eine Titanoxidschicht aus einer Grundsicht aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ oder aus $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ mit einem Sauerstoffgehalt von $0.5 \leq x < 2$ und einem Hydroxidgehalt von $0 \leq y < 0.5$ und auf dieser Grundsicht eine Oberschicht aus amorphem und/oder kristallinem TiO_2 aufgebracht ist. Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des
10 Verbundwerkstoffs sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Das Substrat mit einer Grundsicht und einer Oberschicht, allenfalls auch mit weiteren Schichten, wird hier und im übrigen einfachheitshalber als Verbundwerkstoff bezeichnet. Weiter umfasst, um Wiederholungen zu vermeiden, die
15 Bezeichnung TiO_x stets auch die Variante $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$. Die Bezeichnungen TiO_x , $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ und TiO_2 umfassen reine Titanoxidschichten, aber auch Titanoxidschichten mit anderen Metalloxiden, wobei die Grundsicht insgesamt weniger als 50 Gew.-%, die Oberschicht insgesamt weniger als 7 Gew.-% von anderen, im Folgenden detailliert aufgeführten Metalloxiden enthält.

20 Bei der erfindungsgemässen Titanoxidschicht handelt es sich um eine multifunktionale Schicht, welche ein Substrat z.B. vor Entflammung, Verunreinigung, Degradation (Migration von Additiven, Photooxidation) schützt. Dadurch kann ein beliebiges Material mit einer Flammenschutzwirkung, einer Hygieneschutzwirkung
25 (Selbstreinigung, keimabtötende Wirkung), einem Anti-Statik-Schutz und/oder einem Anti-Fogging-Effekt ausrüstet werden. Ein solcher Verbundwerkstoff eignet sich beispielsweise für den Einsatz im medizinischen Bereich, für Wohnaccessoires, Haushaltartikel, Textilien, Tapeten, Kabel und Photovoltaik sowie in Reinigungsanlagen für Wasser, wässrige Lösungen und Luft.

30 Als zu schützende Materialien besonders geeignet sind leicht entflammbare und/oder wärmeempfindliche Materialien wie Polymere, tiefschmelzende Me-

talle, Komposit-Werkstoffe und Naturstoffe in Form von starren bis flexiblen Folien, Geweben, Membranen, Fasern, Rohren, Platten, Behältern und Pulvern.

Die Titanoxidschicht hat vorzugsweise eine gesamte Schichtdicke von 3 bis
5 1000 nm, wobei mindestens etwa 10% der gesamten Schichtdicke aus der
Oberschicht besteht. Die Oberschicht besteht aus Titandioxid, TiO_2 , in der Praxis ist der Übergang jedoch fließend, ein Wert von $\text{TiO}_{1.99}$ beispielsweise kann auch der Oberschicht zugerechnet werden. Weiter sind in der Praxis hauchdünne Schichten von nur 3 nm eher selten, zweckmässig liegt die gesamte
10 Schichtdicke im Bereich von 10 bis 300 nm, insbesondere 20 bis 150 nm, wobei 10 bis 50% der gesamten Schichtdicke aus der Oberschicht bestehen.

Beim Einsatz von Kunststoff- und Naturstoffsubstraten (insbesondere Wolle und Baumwolle) kann eine Titandioxidschicht problematisch werden, sie kann auch
15 als Katalysator eine Zersetzung der Oberfläche des Substrates auslösen. Bei Kunststoffen und Naturstoffen kann es deshalb angebracht sein, vor dem Auftragen der Grundschicht aus TiO_x eine Schutzschicht aus wenigstens einem Metalloxid der Gruppe, welche bevorzugt aus MgO , ZnO , ZrO_2 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 besteht und/oder eine polare Adhäsionsschicht als Haftvermittlungsschicht, aufzutragen. Die Wahl des optimalen Metalloxids oder der optimalen Mischung von Metalloxiden kann der Fachmann in Versuchen leicht ermitteln. Bei einer Grundschicht aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt $x < 1.9$ und/oder einem signifikanten Hydroxidgehalt von $0.2 < y < 0.7$ besteht üblicherweise keine Gefahr für das Substrat.
25

Nach einer weiteren Variante der Titanoxidschicht kann zwischen der Grundschicht und der Oberschicht eine elektrisch leitende Zwischenschicht abgeschieden werden, welche vorzugsweise aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.5 \leq x < 1.5$ besteht. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt ab einem Sauerstoffgehalt von $x \geq 1.5$ ab. Die Schicht kann nicht mehr als elektrisch leitend
30 bezeichnet werden, eine Oberschicht aus TiO_2 mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 2$ ist ein Isolator. Offensichtlich wird eine elektrisch leitende Zwischenschicht

insbesondere abgeschieden, wenn der Sauerstoffgehalt der Grundschrift oberhalb $x = 1.5$ liegt und falls ein Antistatikeffekt erzielt werden soll.

- Wie später detaillierter erklärt wird, bestehen mindestens die obersten neun
- 5 Atomlagen der Oberschicht hauptsächlich aus der kristallinen TiO_2 -Modifikation Anatase, was einer Schichtdicke von etwa 3 nm entspricht.

- Beim Einsatz der multifunktionalen Titanoxidschicht als Flammenschutzschicht eines Kunststoffsubstrats können diesem submikrone Füllerpartikel aus einem
- 10 Metalloxid, beispielsweise TiO_2 und/oder Sb_2O_3 , oder aus einem bei Hitze wasserabspaltenden Metallhydroxid beigemischt, beispielsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder $\text{Sb}(\text{OH})_3$. In diesem Fall hat die TiO_x -Grundschrift zweckmässig einen Sauerstoffgehalt von $1.5 \leq x \leq 1.9$.

- 15 In Bezug auf das Verfahren zum Abscheiden einer chemisch, physikalisch, mechanisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht auf einem Substrat wird die Aufgabe nach einer ersten Variante erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass vorerst eine reaktive Grundschrift aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$, dann durch Erhöhen des Sauerstoffgehalts, des
- 20 Prozessdrucks, der Leistung und/oder der Substrattemperatur eine Oberschicht aus amorphem oder kristallinem TiO_2 abgeschieden wird.

- Nach einer zweiten Variante wird die Aufgabe bezüglich des Verfahrens zum Abscheiden einer chemisch, physikalisch mechanisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht auf einem Substrat dadurch gelöst, dass
- 25 vorerst reaktiv oder nicht reaktiv eine Grundschrift aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ abgeschieden und anschliessend elektrochemisch, thermisch und/oder mit einem Plasmaprozess an der Oberfläche postoxidiert wird, bis die Grundschrift wenigstens teilweise in eine Oberschicht aus amorphem oder kristallinem TiO_2 umstrukturiert ist.
- 30

Nach beiden Verfahren entsteht eine Oberschicht aus TiO_2 . Die Verfahrensparameter sind so eingestellt, dass die Oberschicht in der Regel mindestens 10% der gesamten Schichtdicke ausmacht. Bei extrem dünnen Schichten kann nach der zweiten Variante die gesamte Grundsicht in eine TiO_2 -Schicht umstrukturiert werden, dies ist jedoch in der Regel nicht der Fall.

Das Auftragen erfolgt mit an sich bekannten, bereits vorstehend erwähnten Methoden, aus verfahrenstechnischen Gründen sind Beschichtungsprozesse bei niedrigen Temperaturen bevorzugt. Eine allfällige Zwischenschicht zwischen der Grund- und der Deckschicht und eine Schutzschicht zwischen dem Substrat und der Grundsicht werden ebenfalls nach einem der erwähnten bekannten Methoden abgeschieden.

Vorzugsweise wird insbesondere bei einem Kunststoffsubstrat oder nicht-polaren Material, die Grundsicht oder die Schutzschicht nach einer Plasmaaktivierung der Oberfläche des Substrats aufgetragen. Dadurch wird die Haftung der abzuscheidenden Schicht erhöht. Die Vorbehandlung kann auch mittels einer hauchdünnen polaren Plasmaschicht von wenigen Nanometern Dicke erfolgen. Diese polare Plasmaschicht erhöht einerseits die Haftung der Grundsicht und verhindert andererseits eine Degradation des Substrats. Für die Erzeugung einer langzeitstabilen polaren Schicht wird auf die WO 99/39842 verwiesen, nach welcher für eine polare Beschichtung ein wasserfreies Prozessgas eingesetzt wird, das mindestens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung bis zu 8 C/Atomen und ein anorganisches Gas enthält.

Die keramische Beschichtung kann direkt anschliessend an die Oberflächenbehandlung des Substrats oder später erfolgen.

Nach einer Weiterausbildung des Verfahrens kann eine mit wenigstens einem Metalloxid gemischte Grundsicht aus TiO_x abgeschieden werden. Als Metalloxide sind beispielsweise MgO , ZnO , ZrO_2 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 und/oder SiO_2 geeignet, wobei der Anteil des TiO_x nach dem Zumischen über 50 Gew.-%

bleibt. Weiter können der Oberschicht aus TiO_2 auch Fe_2O_3 , WO_3 , MnO_2 , NiO , BaO und/oder CaO zudosiert werden, wobei der Anteil des TiO_2 nach dem Dotieren über 93 Gew.-% bleibt. Werden der Grundsicht aus TiO_x die Metalloxide beider Gruppen zugegeben, muss der gesamte Anteil aller Metalloxide unter 50 Gew.-% bleiben, der Anteil der zudosierten Metalloxide der zweiten Gruppe muss unter 7 Gew.-% bleiben.

Die erfindungsgemässe Abscheidung einer Grundsicht aus TiO_x ($0.7 \leq x < 2$) und einer Oberschicht aus TiO_2 bringt zahlreiche, nachstehend nicht abschliessend aufgelistete Vorteile.

- Das Verfahren kann bei $\leq 200^\circ\text{C}$ Substrattemperatur durchgeführt werden, was insbesondere für Polymersubstrate wichtig ist. Auch bei metallischen, keramischen und Komposit-Werkstoffen und Kombinationen daraus kann ein Niedertemperaturprozess angezeigt sein.
- Die Abscheidung einer elektrisch leitfähigen TiO_x -Schicht auf elektrisch nichtleitenden Substraten reduziert die elektrostatische Aufladung und unterstützt dadurch synergetisch den Hygieneschutz.
- Die Beschichtung eines organisch-chemischen Substrates (Polymer, Naturstoff) mit einer Grundsicht aus TiO_x ($x < 1.9$) und/oder $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ mit einem signifikanten Hydroxidanteil ist üblicherweise unproblematisch (keine Degradation).
- Eine dünne Beschichtung hat den Vorteil, dass die mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften des Substrats erhalten bleiben. Dies ist insbesondere wichtig bei einer Faser- und Folienbehandlung, welche anschließend noch mehrere Verarbeitungsprozesse zu überstehen haben.

- Mit einem plasmaaktivierten Verfahren können vorgegebene Schichteigenschaften, wie Porosität, Kristallinität, Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Brechungsindex und Polarität, gezielt hergestellt werden. Insbesondere kann durch die Kombination von dichten mit porösen nanostrukturierten Multischichten, welche auch unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit und Brechungsindex aufweisen können, eine synergetische Funktionalität der Titanoxidschicht erzielt werden. Beispielsweise kann die Topographie des Substrates mit einer geeigneten Schichttopographie derart verändert oder ergänzt werden, dass diese die Reinigungs-Hygienefunktion synergetisch verstärken kann.
- Die synergetische Multifunktionalität der Titanoxidschichten kann der jeweiligen Anwendung angepasst werden kann. Die zur Herstellung der Schichtsysteme bevorzugten plasmaaktivierten Niedertemperatur-Verfahren, z.B. durch Magnetron Sputtern, Funken-Entladung und Plasma-MOCVD, eignen sich insbesondere dank der einfachen Prozessführung zur Variation der Stöchiometrie und der Schichtstruktur sowie der prozesstechnisch einfach durchführbaren Dotierung der Titanoxidschicht mit wenigstens einem Metalloxid, beispielsweise Fe_2O_3 , zur Stabilisierung der Modifikation Anatase. Niedertemperatur-Verfahren sind deshalb auch für wärmeunempfindliche Materialien, wie Glas, interessant.

Dank einer erfindungsgemässen Titanoxidschicht mit einer Grundsicht aus TiO_x und Obersicht aus TiO_2 , welche eine Dicke von $> 3 \text{ nm}$, insbesondere $> 10 \text{ nm}$ hat, ist auf praktisch allen Substraten ein Hygieneschutz, eine Biokompatibilität, ein Anti-Fogging Effekt und somit ein aktiver Flammenschutz erzielbar. Dank der darunterliegenden TiO_x -Grundsicht ist auch eine Biokompatibilität, ein Degradationsschutz des Substrates, ein passiver Flammschutz, ein Antistatik-Effekt, ein Migrations- und ein Diffusionssperrschutz gewährleistet.

Eine photokatalytisch aktive Hygieneschutzschicht aus TiO_2 besitzt die Fähigkeit, in feuchter Atmosphäre und unter Tageslicht oder UV-Einstrahlung organi-

sche Verbindungen (Kohlenstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, wie Öl, Bakterien) an der Oberfläche zu zerstören. Dank der Reduktion des Kontaktwinkels zwischen Wasser und der TiO_2 -Oberfläche der Oberschicht resultiert zusätzlich ein Anti-Fogging-Effekt und ein begünstigter Abtransport von
5 Staubpartikeln. Dieser auch Selbstreinigungseffekt genannte Hygieneschutz verstärkt synergetisch den passiven Flammschutz, eines brennbaren Substrats. In diesem Fall handelt es sich um einen aktiven und reaktiven Flammschutz.

Beim passiven Flammschutz wird der direkte Kontakt der Atmosphäre mit
10 einem leicht entflammaren Substrat durch die erfindungsgemässe Beschichtung mit dem thermisch stabilem Titanoxid herabgesetzt werden, welches bei einem Brand eine Kruste aus erhitztem Titanoxid bildet. Die Flammausbreitungsgeschwindigkeit wird durch die Kruste reduziert und die Entwicklung von aus dem Substrat entweichenden Gasen wird herabgesetzt (Diffusionsbarriere),
15 was schliesslich zur Auslöschung der Flamme durch passiven Schutz führen kann.

Die Erfindung wird anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsformen, welche auch Gegenstand von abhängigen Ansprüchen sind, näher erläutert.
20 tert. Die meist teilweisen Querschnitte zeigen schematisch:

- Fig. 1 einen folienförmigen Verbundwerkstoff mit einer einseitig abgeschiedenen Titanoxidschicht,
- Fig. 2 eine Variante gemäss Fig. 1 mit einer zweiteiligen Titanoxidschicht
- 25 - Fig. 3 eine Variante von Fig. 2 mit beidseits abgeschiedener Titanoxidschicht,
- Fig. 4 eine Faser mit einer dreiteiligen Titanoxidschicht, und
- Fig. 5 eine Variante gemäss Fig. 2 mit einer zusätzlichen Schutzschicht.

30 Fig. 1 zeigt einen Verbundwerkstoff 10 mit einem Substrat 1 und einer einseitig aufgetragenen Titanoxidschicht 2 ohne nähere Spezifizierung. Fig. 1 entspricht dem üblichen Stand der Technik, es ist eine Titanschicht 2 auf ein Substrat 1

aufgebracht, wo sie eine Schutz- oder andere Funktion erfüllt. Fig. 1 zeigt jedoch auch einen Spezialfall der vorliegenden Erfindung. Es ist eine dünne TiO_x -Schicht aufgetragen worden, welche zu TiO_2 postoxidiert ist. Wegen der extrem dünnen Schicht ist die TiO_x -Schicht über die ganze Dicke zu TiO_2 oxidiert worden. Das lediglich teilweise dargestellte Substrat 1 kann z.B. eine Folie, ein Gewebe, eine Membrane, eine Platte, eine Faser, ein Rohr, ein Kabel oder ein Behälterteil sein und aus einem üblichen Material bestehen.

In Fig. 2 ist die Titanoxidschicht 2 in eine Grundschrift 3 aus TiO_x , wobei der Sauerstoffgehalt $0.7 \leq x < 2$ ist, und eine Oberschicht 4 aus TiO_2 unterteilt. Im Substrat 1 sind submikrone Partikel 6 aus einem Metalloxid/Metallhydroxid feindispers verteilt. Die Oberschicht 4 aus TiO_2 liegt mehrheitlich in der tetragonalen Kristallstruktur Anatase vor.

Der Übergang von der Grundschrift 3 zur Oberschicht 4 ist scharf gezeichnet. Falls die Grundschrift 3 mittels Postoxidation teilweise in eine Oberschicht 4 umgewandelt wird, ist der Übergang fließend.

Fig. 3 zeigt einen Verbundwerkstoff 10 mit beidseits aufgebrachter Titanoxidschicht 2. Die Struktur dieser Titanoxidschicht 2 entspricht derjenigen von Fig. 2.

In Fig. 4 ist das Substrat 1 eine Textilfaser, direkt auf der Grundschrift 3 ist eine elektrisch leitende Zwischenschicht 5 abgeschieden, welche die direkt auf der Faser abgeschiedene Grundschrift 3 zylindermantelförmig umhüllt. Diese elektrisch leitende Zwischenschicht 5 besteht aus TiO_x und hat einen Sauerstoffgehalt von $0.7 < x < 1.5$. Über der Zwischenschicht liegt die ebenfalls zylindermantelförmig ausgebildete Oberschicht 4.

Gewisse Kunststoffsubstrate werden von Titanoxidschichten zumindest oberflächlich zersetzt. In der Ausführungsform gemäss Fig. 5 ist deshalb eine Schutzschicht 7 direkt auf das Substrat 1 abgeschieden, wobei diese Schutz-

- schicht 7 eine ebenfalls im Nanometerbereich liegende Dicke hat. Diese ebenfalls beidseits angebrachte Schutzschicht 7 besteht aus wenigstens einem Metalloxid, vorzugsweise der Gruppe ZnO, MgO, ZrO₂, In₂O₃, Sb₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂, oder aus einer polaren Adhäsionsschicht, beispielsweise eine polare Plasmaschicht, welche zusätzlich eine gute Haftung zum Substrat 1 bewirkt.

Tabelle 1

- Die Beschichtungstechniken und Prozessparameter werden den Anforderungen an das zu beschichtende Substrat bzw. herzustellendes Produkt angepasst. In der Tabelle 1 ist die Herstellung von ausgewählten funktionalen Titanoxid-Schichten und ihre Schutz- und/oder Funktionswirkung aufgeführt. In der Grundschrift B wurde ein relativ hoher Gehalt an Wasserstoff mit ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) analysiert, der in Form von Hydroxidionen in der Schicht gebunden ist und von den Prozessparametern und der Substrattemperatur abhängt.

- Beidseitig beschichtete Verbundwerkstoffe werden jeweils mit derselben Schicht versehen. Während des Beschichtungsprozesses beträgt die Substrattemperatur < 200 °C. Der Anti-Fogging-Effekt wird bei einer Oberflächenspannung von > 50 mN/m und einer entsprechend glatten Oberfläche beobachtet. Die Oberflächenspannung hängt ebenfalls von den Prozessparametern bei der Herstellung der Schicht ab.

- Die Wärmekapazität der beschichteten gewebeformigen Substrate nimmt mit steigender Schichtdicke nahezu linear zu. Entsprechend der beschichteten Oberfläche ist der Effekt bei der PET-Folie höher als bei dem PET-Gewebe ersichtlich. Das dickere Gewebe-Gemisch bestehend aus 36% Polyester und 64% Viskose C weist einen deutlich weniger markanten Effekt auf, als das feine PET-Gewebe. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Schichtdicke dem je-

weiligen Substrat (Material, Textur, Dicke) angepasst werden sollte, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

- Die durchschnittliche Flammausbreitungsgeschwindigkeit sollte für Textilien allgemeiner Art weniger als 90 mm/s, für textile Vorhänge weniger als 60 mm/s betragen. Bereits mit einer 12 nm dünnen keramischen Beschichtung wird beim feinen PET-Gewebe der Grenzwert von 60 mm/s der Flammausbreitungsgeschwindigkeit unterschritten und erreicht bei einer Schichtdicke von 180 nm einen Wert von 31 mm/s. Beim Viskose/Polyester-Gemisch ist eine signifikante Reduktion von 142 auf 115 mm/s mit einer 95 nm dicken $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ -Schicht erreicht worden.

Tab. 1: Beispiele von Prozessverfahren zur Herstellung von ausgewählten keramischen Metalloxid-Schichten mit einigen Schutz- bzw. Funktionswirkungen

Schicht	Verfahren	Leistung [W]	Prozessdruck [ubar]	P _{oxy} /P _{tot} [%]	Dicke [nm]	Stöchiometrie, Struktur ^a	Spez. Wärmekapazität Δ [J/gK]	LOI ^b [vol%]	Flammbreitungsgeschwindigkeit ^c [mm/s]	BIF ^d	Transmission ^e [%]	Bemerkungen
Substrat												
A	• Reaktives DC-Sputtern von Ti(s) + O ₂	2000	10	15	12/180	TiO _{1.9}						Grundschrift 3
	• Plasma-Postoxidation	800	200	90	2 x 12	TiO ₂	1.6	5	6.0	55	-	Oberschrift 4
	85 µm dickes Substrat				2 x 180		4.7	10	3.0	31	-	Werkstoff-Schicht
B	• Reaktives DC-Sputtern von Ti(s) + O ₂	800	7	10	360	TiO _{1.7} (OH) _{0.4}						Grundschrift 3
	• Reaktives DC-Sputtern von Ti(s) + O ₂	1000	12	7.5	75	TiO _{0.9}						Zwischenschicht 5
	• Reaktives DC-Sputtern von Ti(s) + O ₂	1000	20	25	20	TiO ₂					25	Oberschrift 4
C	• Reaktives RF-Sputtern von Ti(s) + O ₂	600	15	7.5	70	TiO _{1.9}						Grundschrift 3
	• Reaktives RF-Sputtern von Ti(s) + O ₂	1000	23	70	25	TiO ₂						Oberschrift 4
	85 µm dickes Substrat				2 x 95		2.4	8	3.7	44		
D	12 µm dickes Substrat				2 x 95		4.0	15	-	-	93	Werkstoff-Schicht
	64%/36% Gemisch				2 x 95		1.4	-	-	115	19	
	• RF-Sputtern von MgO	1500	15	0	80	MgO						Grundschrift 3
E	• RF-Sputtern von TiO(s)	700	20	0	15	TiO _{1.9}						Zwischenschicht 5
	• RF-Sputtern von TiO ₂ (s)	1000	20	0	5	TiO ₂						Oberschrift 4
	85 µm dickes Substrat				2 x 100		3.3	-	-	20	57	Werkstoff-Schicht
PET-Folie	12 µm dickes Substrat				1 x 100							Grundschrift 3
	• Plasma MO-CVD mit Ti(O-CH(CH ₃) ₂) ₄	1900	1000	30	40	TiO _{1.9}						Oberschrift 4
	• Plasma MO-CVD mit Ti(O-CH(CH ₃) ₂) ₄ und Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	2700	2000	60	350	TiO ₂						Oberschrift 4
PET-Folie	12 µm dickes Substrat				1 x 390						120	Werkstoff-Schicht

Legende:

- a Die Stöchiometrie der Schichten und der Schichtoberfläche wurde mit RBS (Rutherford Backscattering Spektroskopie), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) und XPS (X-ray Photoelektronen Spektroskopie) bestimmt. Die Kristallstruktur der Schichten wurde mit TEM (Transmission Elektronen Spektroskopie) und XRD (Röntgen) qualitativ analysiert. In den Gemischen aus den amorphen und diversen kristallinen Phasen (Anatase, Rutil und Suboxiden TiO_x ($0.5 \leq x < 2$)) konnten jeweils die betreffenden Phasen identifiziert werden.
- b Der LOI (Limiting Oxygen Index) ISO 4589-2 / ASTM D2863-77 beschreibt die Zunahme des limitierenden Sauerstoff - Gehaltes in einem Gasgemisch in vol.% bei einer Flamme, um den beschichteten Werkstoff zu verbrennen.
- c Brenngeschwindigkeit, welche gemäss Test 4589-2 / ASTM D2863-77 durchgeführt wurde (linke Kolonne) und durchschnittliche Flammausbreitungsgeschwindigkeit, welche gemäss dem Brenntest BS EN ISO 6941 durchgeführt wurde (rechte Kolonne).
- d Der BIF (Barrier Improvement Factor) gibt an, um welchen Faktor die Sauerstoff - Durchlässigkeit (gemessen in $[\text{ccm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})]$), gemäss ASTM D 3985-95 bei 0% rel. Feuchtigkeit und 23°C) durch die Beschichtung der $12 \mu\text{m}$ dicken PET-Folien im Vergleich zur unbeschichteten PET-Folie ($124 \text{ ccm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$) abnimmt.
- e Ein beschichteter, vorbestrahlter Glas-Werkstoff wird in eine 0.05 mmol wässrige Methylenblau-Lösung getaucht und mit einer UV-Lampe ($2 \text{ mW}/\text{cm}^2$) bestrahlt. Die Transmissionsänderung der Lösung wird nach 96 Stunden in einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 650 nm gemäss Sinku-Riko PCC-1 gemessen.

Die elektrische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand der jeweiligen Zwischenschicht 5 ist in Beispiel 3 angegeben. Der elektrische Widerstand einer 100 nm dicken TiO_2 -Schicht beträgt mehr als $2 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$.

Beispiele

Im Folgenden werden einige Beispiele zur Herstellung von multifunktionalen Titanoxidschichten beschrieben. In jedem Fall werden die Schichteigenschaften und die Schichtstruktur den jeweiligen Produktanforderungen angepasst.

Beispiel 1: Reaktives Magnetron Sputtern mit anschliessender Postoxidation

- 10 Abscheidung einer Titanoxid-Schicht 2 auf ein beliebiges Substrat 1 mit einem reaktiven Sputterprozess (DC = (gepulster) Gleichstrom; RF = Radiofrequenz) von Titan mit einem Gemisch von Prozessgasen aus Argon und Sauerstoff. Anschließend wird durch die Änderung der Plasmabedingungen (Variante 1a) und/oder mit einer Postoxidation (Variante 1b) des Verbundwerkstoffs eine
- 15 Anatase enthaltende TiO_2 -Oberschicht 4 gebildet.

Beschichtungsprozess:

Target:	Titan-Metall (99.98 %)
20 Leistung:	1 - 7 W/cm^2 DC / RF
Prozessdruck:	10 μbar
Partialdruck $p(\text{O}_2)/p(\text{tot})$:	10 % DC / RF

Variante 1a: TiO_2 -Schicht am Schluss des Prozesses

- 25 In der letzten Phase des reaktiven Sputterprozesses wird der Prozessdruck auf 20 μbar erhöht und im Falle des DC-Sputterprozesses der Sauerstoff-Partialdruck auf 30 % erhöht, im Falle des RF-Sputterprozesses wird der Sauerstoff-Partialdruck auf 60 % erhöht. Die Erhöhung des Prozessdruckes und des Sauerstoff-Partialdruckes wirkt sich auf die Schichteigenschaften der Oberschicht
- 30 günstig aus, welche sich durch eine tiefere Dichte, einer höheren Porosität und dadurch mit einer größeren Oberfläche auszeichnet.

Variante 1b: Postoxidation von TiO_x zu TiO_2

In diesem Fall wird die Titanoxid-Schicht mit einem PE-CVD bei Niederdruck bis
5 Atmosphärendruck in einer oxidierenden Atmosphäre oxidiert. Die Eindringtiefe
der Postoxidation hängt von der Dichte der TiO_x -Schicht und von den Prozess-
bedingungen ab.

10 Leistung (gepulst / kontin.): 50 - 3000 W Radiofrequenz (MHz), Höchsthäufigkeit
(GHz) oder Niederfrequenz (kHz)
Prozessdruck: 0.1 mbar bis 1 bar
Partialdruck $p(O_2)/p(tot)$: 50 - 100 %

15 **Beispiel 2: Haftvermittelnde Vorbehandlung und Plasma-aktiviertes
MOCVD-Verfahren**

Es erfolgt eine Plasma-Aktivierung eines Substrates (1), um die Adhäsion der
Beschichtung zu erhöhen.

20

Vorbehandlung:

Leistung (gepulst / kontin.): 200 – 1500 W Höchsthäufigkeit (2.45 GHz)
Prozessdruck: 20 μ bar bis 1 bar
Partialdruck $p(O_2/N_2O)/p(tot)$: 20 - 80 %

25

Grundschrift 4 bestehend aus TiO_x oder TiO_x gemischt mit SiO_x :

Anschliessend wird ein titan-haltiges Monomergas, beispielsweise Titan-Tetra-
kis-Isopropoxid (TTIP) $(Ti(O-CH(CH_3)_2)_4)$ gemeinsam mit Sauerstoff und einem
oder mehreren Edelgasen (Ar, He) in die Reaktionskammer eingeleitet und eine
30 TiO_x -Schicht 4 abgeschieden. Zusätzlich kann Hexamethyldisiloxan (HMDSO)
in den Plasmaprozess eingeleitet werden, so dass ein Verhältnis der beiden
Metalloxide von 2:1 in der Grundschrift entsteht.

Leistung (gepulst / kontin.): 600 – 3500 W Höchstfrequenz (2.45 GHz)
 Prozessdruck: 10 μ bar – 0.1 bar
 Prozessgase: Ar / He als Trägergas durch $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$
 bei 50 °C, Ar / He und O_2

5

Oberschicht 4 bestehend aus TiO_2 oder TiO_2 dotiert mit Fe_2O_3 :

- Auf die Grundsicht 3 werden anschließend zu den titanhaltigen Prozessgasen ein eisenhaltiges Monomergas in kleiner Menge (bsp. Eisen-acetylacetonat-Komplex $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, mit Sauerstoff und einem oder mehreren Edelgasen (Ar, He, etc.) als Trägergas in die Reaktionskammer eingeleitet, um eine Anatasen-enthaltende TiO_2 -Oberschicht 4 dotiert mit 0.1 - 9 at% Fe_2O_3 abzuscheiden. Gleichzeitig kann durch Variation der Prozessparameter die Schichtstruktur geändert werden.
- 15 Mit Hilfe von zahlreichen energiereichen plasma-aktivierten Entladungen vom Niederfrequenz- bis zum Höchstfrequenzbereich und Kombinationen daraus ist es möglich die beschriebenen Verbundwerkstoffe herzustellen. Als Beispiele werden genannt: (Remote) AP-PECVD (atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapour deposition), APNEP (atmospheric pressure non-equilibrium plasma) Plasma-Jet, Plasmabreitstrahlbrenner, Mikrowellen-Entladung, Pulsing Surface Discharge, DBD (Dielectric Barrier Discharge), APGD (Atmospheric Pressure Glow Discharge).
- 20

25 **Beispiel 3: Elektrisch leitfähige TiO_x -Zwischenschicht 5**

- Es wird eine elektrisch leitfähige Zwischenschicht 5 hergestellt, welche leitfähiger als die Grundsicht 3 und/oder die zusätzliche Grundsicht 7 ist. Die TiO_x -Schicht ($0.7 \leq x < 1.5$) wird auf ein mit einer Grundsicht 3 versehenen beliebigen Substrat 1 abgeschieden, indem bei einem reaktiven Sputterprozess weniger Sauerstoff-Gas als bei der Grundsicht 3 dem Prozess zugeführt wird und der Prozessdruck angepasst wird. Es besteht auch die Möglichkeit, eine
- 30

TiO_x-Schicht nicht-reaktiv mit einem Sputterprozess abzuscheiden, indem ein entsprechendes Target (TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₂, etc.) verwendet wird.

Reaktiver DC-Sputterprozess um eine TiO_{1,0}-Schicht mit einem elektrischen

5 *Widerstand von $1.2 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ bzw. $50 \Omega \text{ cm}$ zu erhalten:*

Target: Titan-Metall (99.98 %)

Leistung: 3 W/cm² DC

Prozessdruck: 20 µbar bzw. 7 µbar

Partialdruck p(O₂)/p(tot): 5 % bzw. 7.5 %

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff (10) aus einem Substrat (1) mit einer wenigstens einseitig aufgetragenen chemisch, mechanisch, physikalisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht (2),

dadurch gekennzeichnet, dass

auf dem Substrat (1) eine Titanoxidschicht (2) aus einer Grundsicht (3) aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ oder aus $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ mit einem Sauerstoffgehalt von $0.5 \leq x < 2$ und einem Hydroxidgehalt von $0 \leq y < 0.7$ und auf dieser Grundsicht (3) eine Obersicht (4) aus amorphem und/oder kristallinem TiO_2 aufgebracht ist.

2. Verbundwerkstoff (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanoxidschicht (2) eine gesamte Schichtdicke von 3 bis 1000 nm aufweist, wobei mindestens etwa 10% der gesamten Schicht (2) aus der Obersicht (4) bestehen.
3. Verbundwerkstoff (10) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanoxidschicht (2) eine gesamte Schichtdicke von 10 bis 200 nm, vorzugsweise 20 bis 150 nm, aufweist.
4. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substrat (1) und der Grundsicht (3) der Titanoxidschicht (2) eine Schutzschicht (7) aus wenigstens einem Metalloxid der Gruppe, bestehend aus ZnO, MgO, ZrO_2 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 , und/oder einer polaren Adhäsionsschicht, abgeschieden ist, vorzugsweise mit höchstens gleicher Schichtdicke wie die Titanoxidschicht (2).

5. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundsicht (3) aus TiO_x wenigstens ein Metalloxid der Gruppe, bestehend aus MgO , ZnO , ZrO_2 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 , zugemischt und/oder wenigstens ein Metalloxid der Gruppe, bestehend aus Fe_2O_3 , WO_3 , MnO_2 , NiO , BaO und CaO , zudosiert ist, wobei der gesamte Anteil aller Metalloxide unterhalb 50 Gew.-% und der gesamte Anteil der Metalloxide der zweiten Gruppe unterhalb 7 Gew.-% bleibt.
6. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Grundsicht (3) und der Obersicht (4) der Titanoxidschicht (2) eine elektrisch leitende Zwischenschicht (5) abgeschieden ist, welche vorzugsweise aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x \leq 1.5$ besteht.
7. Verbundwerkstoff (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die neun obersten Atomlagen der Obersicht (4) der Titanoxidschicht (2) vorwiegend aus der TiO_2 -Modifikation Anatase bestehen.
8. Verbundwerkstoff (10) mit einem Kunststoffsubstrat (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Kunststoffsubstrat (1) vorzugsweise submikrone Füllpartikel (6) aus einem Metalloxid oder einem bei Hitze wasserabspaltenden Metallhydroxid feindispers zugemischt sind.
9. Verbundwerkstoff (10) mit einem brennbaren Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die TiO_x -Grundsicht (3) der Titanoxidschicht (2) einen Sauerstoffgehalt von $1.5 \leq x \leq 1.9$ oder die $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ einen signifikanten Hydroxidgehalt von vorzugsweise $0.2 < y < 0.7$ aufweist, hat.

10. Verfahren zum Abscheiden einer chemisch, physikalisch, mechanisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht (2) auf einem Substrat (1),

dadurch gekennzeichnet, dass

vorerst reaktiv oder nicht reaktiv eine Grundsicht (3) auf TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$, dann durch Erhöhen des Sauerstoffgehalts, des Prozessdrucks, der Leistung und/oder der Substrattemperatur, eine Obersicht (4) aus amorphem und/oder kristallinem TiO_2 abgeschieden wird.

11. Verfahren zum Abscheiden einer chemisch, physikalisch, mechanisch, katalytisch und/oder optisch funktionalen Titanoxidschicht (2) auf einem Substrat (1),

dadurch gekennzeichnet, dass

vorerst reaktiv oder nicht reaktiv eine Grundsicht (3) aus TiO_x mit einem Sauerstoffgehalt von $0.7 \leq x < 2$ abgeschieden und anschliessend elektrochemisch, thermisch, und/oder mit einem Plasmaprozess an der Oberfläche postoxidiert wird, bis die Grundsicht (3) wenigstens teilweise in eine Obersicht (4) aus amorphem oder kristallinem TiO_2 umstrukturiert ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit wenigstens einem Metalloxid, vorzugsweise der Gruppe, bestehend aus Fe_2O_3 , WO_3 , MnO_2 , NiO , BaO und CaO , dotierte Obersicht (4) aus TiO_2 abgeschieden wird, wobei insgesamt weniger als 7 Gew.-% zudotiert werden.

13. Verwendung eines Verbundwerkstoffs (10) mit einem Substrat (1) aus einem Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Erhöhung der

thermischen Stabilität und Flammhemmung bei polymeren Materialien in Form von Folien, Membranen, Fasern, Pulvern, Textilien, Geweben, Rohren und Behältern.

14. Verwendung eines Verbundwerkstoffs (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als aktiver Hygieneschutz für die Aufbereitung von Trinkwasser, wässrigen Lösungen und Luft, für Textilien, Vorhänge, Tapeten, Folien, Membrane, Kabel, Verpackungen, Glaswaren, Fenster, Composit-Werkstoffe, Elemente der Medizinaltechnik, Photo-Voltaik und optische Systeme, Gassensoren und elektronische Schaltkreise.

1 / 1

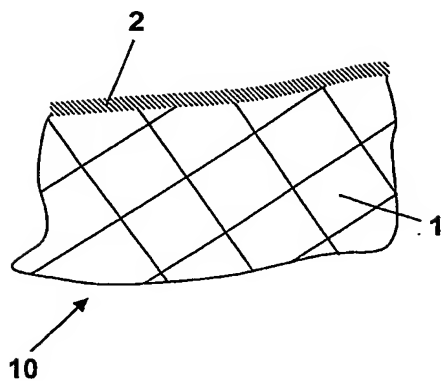


Fig. 1

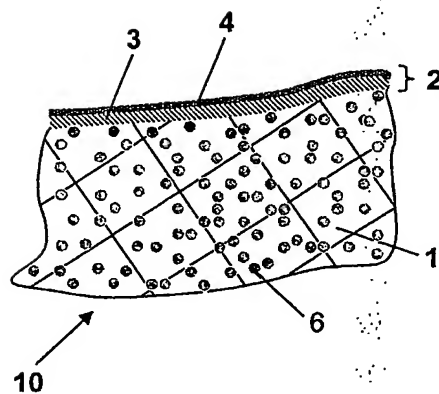


Fig. 2

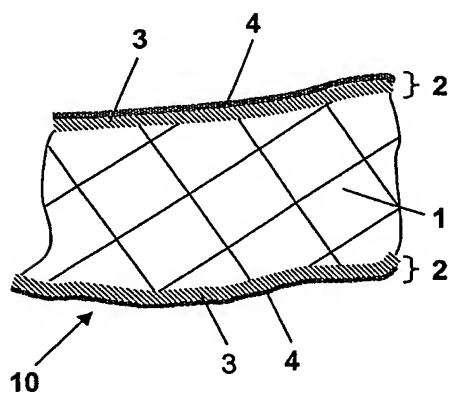


Fig. 3

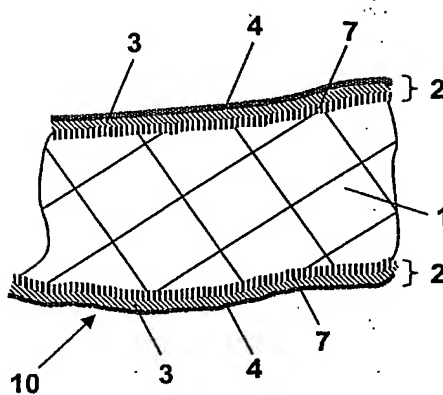


Fig. 5

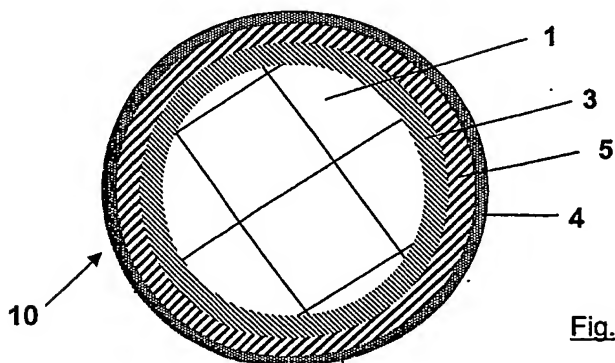


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/00653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C14/08 C23C30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 71055 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD ;ANZAKI TOSHIKI (JP); KIJIMA YOSHIFUMI) 27 September 2001 (2001-09-27)	1,11,14
A	examples 4,5,8	10
X	BEN AMOR S ET AL: "Photoprotective titania coatings on PET substrates" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 1 APRIL 1998, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 102, no. 1-2, pages 63-72, XP002240840 ISSN: 0257-8972 cited in the application page 63, right-hand column, line 5 -page 65, left-hand column, line 16	1,7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 03/00653

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 19 403 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 13 November 1975 (1975-11-13) claims 1,8-13; examples -----	1-14
A	RAO K N: "Influence of deposition parameters on optical properties of TiO/sub 2/ films" OPTICAL ENGINEERING, SEPT. 2002, SPIE, USA, vol. 41, no. 9, pages 2357-2364, XP001149929 ISSN: 0091-3286 abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0171055 A	27-09-2001	AU 4114401 A	03-10-2001
		WO 0171055 A1	27-09-2001
		US 2003064179 A1	03-04-2003
DE 2519403 A	13-11-1975	JP 1175536 C	14-11-1983
		JP 50141323 A	13-11-1975
		JP 58008497 B	16-02-1983
		JP 1175537 C	14-11-1983
		JP 50157467 A	19-12-1975
		JP 58008498 B	16-02-1983
		DE 2519403 A1	13-11-1975
		GB 1464051 A	09-02-1977
		US 4078935 A	14-03-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00653

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C14/08 C23C30/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 71055 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD ;ANZAKI TOSHIKI (JP); KIJIMA YOSHIFUMI) 27. September 2001 (2001-09-27)	1,11,14
A	Beispiele 4,5,8	10
X	BEN AMOR S ET AL: "Photoprotective titania coatings on PET substrates" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 1 APRIL 1998, ELSEVIER, SWITZERLAND, Bd. 102, Nr. 1-2, Seiten 63-72, XP002240840 ISSN: 0257-8972 in der Anmeldung erwähnt Seite 63, rechte Spalte, Zeile 5 -Seite 65, linke Spalte, Zeile 16 --- -/-	1,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 03/00653

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 19 403 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 13. November 1975 (1975-11-13) Ansprüche 1,8-13; Beispiele ----	1-14
A	RAO K N: "Influence of deposition parameters on optical properties of TiO/sub 2/ films" OPTICAL ENGINEERING, SEPT. 2002, SPIE, USA, Bd. 41, Nr. 9, Seiten 2357-2364, XP001149929 ISSN: 0091-3286 Zusammenfassung -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00653

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0171055 A	27-09-2001	AU 4114401 A	03-10-2001
		WO 0171055 A1	27-09-2001
		US 2003064179 A1	03-04-2003
DE 2519403 A	13-11-1975	JP 1175536 C	14-11-1983
		JP 50141323 A	13-11-1975
		JP 58008497 B	16-02-1983
		JP 1175537 C	14-11-1983
		JP 50157467 A	19-12-1975
		JP 58008498 B	16-02-1983
		DE 2519403 A1	13-11-1975
		GB 1464051 A	09-02-1977
		US 4078935 A	14-03-1978

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.